



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年10月20日

出願番号

Application Number:

特願2000-320113

出願人

Applicant(s):

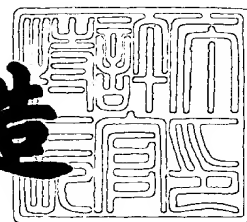
関西ペイント株式会社

RECEIVED
JAN 08 2002
TC 1700

2001年10月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3092902

【書類名】 特許願

【整理番号】 10244

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09D163/00
C08G 59/40
C08G 59/62

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 野田 純生

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 西田 礼二郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 朝倉 信

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

【氏名】 村瀬 正紀

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代表者】 白岩 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000550

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性被覆組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビスフェノール A 骨格を有するエポキシ樹脂 (A) とカルボキシル基含有アクリル樹脂 (B) とをアミン化合物の存在下に反応させてなるアクリル変性エポキシ樹脂 (C) が水性媒体中に分散されてなる水性被覆組成物において、該アクリル変性エポキシ樹脂 (C) における第 4 級アンモニウム塩量が $3.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 樹脂以下であることを特徴とする水性被覆組成物。

【請求項 2】 エポキシ樹脂 (A) が、数平均分子量 4,000 ~ 30,000 で、かつエポキシ当量 2,000 ~ 10,000 の範囲内にあるビスフェノール型エポキシ樹脂である請求項 1 記載の水性被覆組成物。

【請求項 3】 カルボキシル基含有アクリル樹脂 (B) が、重量平均分子量 5,000 ~ 100,000 で、かつ樹脂酸価 150 ~ 450 mg KOH/g の範囲内にあるものである請求項 1 又は 2 に記載の水性被覆組成物。

【請求項 4】 アクリル変性エポキシ樹脂 (C) の製造におけるエポキシ樹脂 (A) とカルボキシル基含有アクリル樹脂 (B) との配合割合が、(A) / (B) の固形分重量比で 10 / 90 ~ 95 / 5 の範囲内である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の水性被覆組成物。

【請求項 5】 アクリル変性エポキシ樹脂 (C) の樹脂酸価が 20 ~ 120 mg KOH/g の範囲内である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の水性被覆組成物。

【請求項 6】 アクリル変性エポキシ樹脂 (C) が中和されてなる水性分散液中にて、さらに重合性不飽和モノマーをシード重合せしめてなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水性被覆組成物。

【請求項 7】 さらに、硬化剤を含有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の水性被覆組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性被覆組成物、なかでも食用缶の内面を被覆するのに有用な缶内面水性被覆組成物に関し、特にビスフェノールAの溶出が抑制された塗膜を形成し得る水性被覆組成物に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】

缶内面用塗料は、近年、作業衛生面や環境保全対策、さらに火災に対する安全性の観点などから水性塗料が幅広く使用されている。缶内面用水性塗料としては、例えば、特公昭63-41934号公報、特公昭59-37026号公報及び特開平6-329974号公報等に、主として、エポキシ樹脂とカルボキシル基含有アクリル樹脂とのエステル化反応生成物を樹脂成分とするものが開示されている。

【0003】

しかしながら、これら水性塗料では、原料のエポキシ樹脂として、塗装作業性や塗膜性能から、低分子量のエポキシ樹脂にビスフェノールAを反応させて得られる高分子量エポキシ樹脂が使用されており、塗料中に未反応のビスフェノールAが残存する。近年、このビスフェノールAが外因性内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）として問題視されており、該水性塗料中にビスフェノールAが残存しない、さらに得られる塗膜からビスフェノールAが溶出しない水性塗料が求められてきている。このため、原料のエポキシ樹脂として、ビスフェノール類が検出されない低分子量エポキシ樹脂をそのまま使用すると、得られた水性塗料は、塗装作業性や、素地密着性、フレーバー性などの塗膜性能が低下することになり、缶内面用塗料として不適當となってしまう。そこで上記高分子量エポキシ樹脂から未反応のビスフェノールAを含む低分量成分を抽出し削減してなるエポキシ樹脂を原料として塗料化検討がなされているが、塗膜からのビスフェノールA溶出を十分抑制するには至っていない。

【0004】

本発明の目的は、塗装作業性や、密着性、耐レトルト性、耐擦り傷性、衛生性、フレーバー性等の缶内面用塗膜に要求される性能が低下することなく、ビスフェノールAが溶出しない塗膜を形成し得る水性被覆組成物を提供することである

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、塗膜の焼付け温度上昇に伴いエポキシ樹脂の熱分解によって生じるビスフェノールAが塗膜から溶出することに着眼し、使用されるアクリル変性エポキシ樹脂の第4級アンモニウム塩基量を特定範囲内とすることで、缶内面用塗膜に要求される性能が低下することなく、ビスフェノールAが溶出しない塗膜が形成し得ることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、ビスフェノールA骨格を有するエポキシ樹脂(A)とカルボキシル基含有アクリル樹脂(B)とをアミン化合物の存在下に反応させてなるアクリル変性エポキシ樹脂(C)が中和され水性媒体中に分散されてなる水性被覆組成物において、該アクリル変性エポキシ樹脂(C)における第4級アンモニウム塩基量が $3.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 樹脂以下であることを特徴とする水性被覆組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

エポキシ樹脂(A) :

本発明組成物において、アクリル変性エポキシ樹脂の製造に用いられるエポキシ樹脂(A)は、ビスフェノールA骨格を有するエポキシ樹脂であり、下記ビスフェノールA型エポキシ樹脂(a)、もしくは一分子中にビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有する複合ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)、又はこれら(a)及び(b)の混合物である。

【0008】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(a) :

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(a)としては、水性媒体中での分散安定性、得られる塗膜の加工性や衛生性などの観点から、数平均分子量が4,000～30,000、好ましくは5,000～30,000の範囲内であり、かつエポ

キシ当量が2,000~10,000、好ましくは2,500~10,000の範囲内のものが好適に使用される。

【0009】

上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂(a)はビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの一段重合法によって得ることができ、またエポキシ当量が比較的低いビスフェノールA型エポキシ樹脂にビスフェノールAを付加させる二段重合法によっても得ることができる。

【0010】

上記エポキシ当量が比較的低いビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エポキシ当量約160~約2,000のものが一般的であり、その市販品としては例えば、油化シェルエポキシ社製の、エピコート828EL、エピコート1001、エピコート1004、エピコート1007；旭化成エポキシ社製の、アラルダイトAER250、アラルダイトAER260、アラルダイトAER6071、アラルダイトAER6004、アラルダイトAER6007；三井化学社製のエボミックR140、エボミックR301、エボミックR304、エボミックR307、旭電化社製のアデカレジンEP-4100、アデカレジンEP-5100等を挙げることができる。

【0011】

本発明におけるビスフェノールA型エポキシ樹脂(a)の市販品としては、例えば、油化シェルエポキシ社製のエピコート1010、エピコート1256B40、エピコート1256等を挙げることができる。また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(a)は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を二塩基酸で変性したビスフェノールA型の変性エポキシ樹脂であってもよい。この場合、二塩基酸と反応させるビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、数平均分子量が2,000~8,000であり、かつエポキシ当量が1,000~4,000の範囲内にあるものを好適に使用することができる。また、上記二塩基酸としては、一般式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ (式中、nは1~12の整数を示す) で表される化合物、具体的にはコハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等やヘキサヒドロフタル酸等が使用でき、特にアジピ

ン酸が好適に使用できる。

【0012】

上記ビスフェノールA型の変性エポキシ樹脂は、上記ビスフェノールA型エポキシ樹脂と二塩基酸との混合物を、例えばトリ-*n*-ブチルアミンなどのエステル化触媒や有機溶剤の存在下で、反応温度120～180℃で、約1～4時間反応を行うことによって得ることができる。

【0013】

上記ビスフェノールA型の変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂の分子中に導入される二塩基酸分子鎖が可塑成分として働き、密着性の向上を図ることができるので、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(a)が上記変性エポキシ樹脂であると、得られる塗膜の加工性や耐食性の向上に有利である。

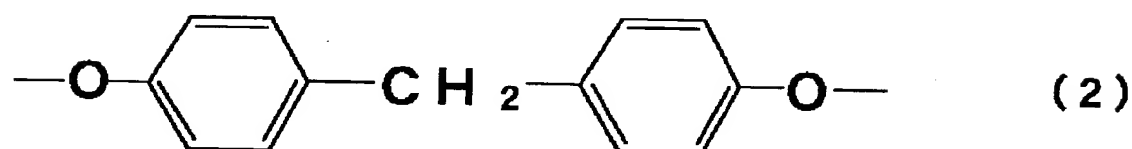
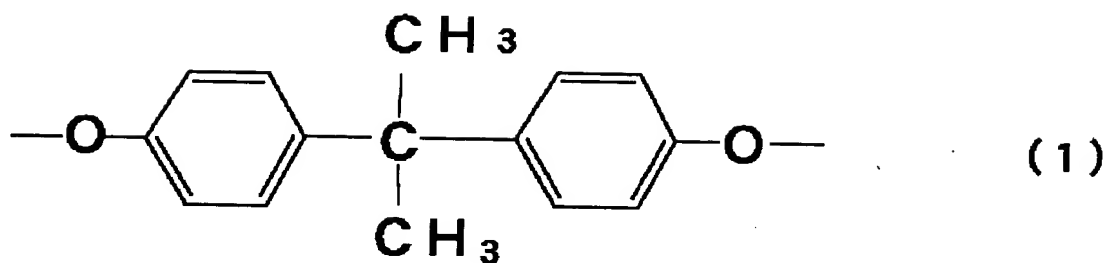
【0014】

複合ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)：

複合ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)は、一分子中にビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有するビスフェノール型エポキシ樹脂である。本明細書において、「ビスフェノールA骨格」とは、下記式(1)の化学構造を示し、「ビスフェノールF骨格」とは、下記式(2)の化学構造を示す。

【0015】

【化 1】



複合ビスフェノール型エポキシ樹脂 (b) としては、水性媒体中での分散安定性、得られる塗膜の加工性や衛生性などの観点から、数平均分子量が4,000～30,000、好ましくは5,000～30,000の範囲内にあり、エポキシ当量が2,000～10,000、好ましくは2,500～10,000の範囲内のものが好適に使用される。

【0016】

複合ビスフェノール型エポキシ樹脂 (b) は、一分子中にビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有するビスフェノール型エポキシ樹脂であればよく、ビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格との比率は特に制限されるものではないが、一分子中における (A骨格/F骨格) の当量比が、平均して90/10～20/80の範囲内にすることが好適である。

【0017】

複合ビスフェノール型エポキシ樹脂 (b) は、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、比較的エポキシ当量の低いビスフェノールA型ジグリシジルエーテル及び比較的エポキシ当量の低いビスフェノールF型ジグリシジルエーテル

のうちの、1種以上のビスフェノール類と1種以上のジグリシジルエーテル類とを、ビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格との両者を含有するように組合せて、付加反応させる方法によって製造することができる。

【0018】

上記ビスフェノールAを「Bis A」、ビスフェノールFを「Bis F」、比較的エポキシ当量の低いビスフェノールA型ジグリシジルエーテルを「A型Ep」、比較的エポキシ当量の低いビスフェノールF型ジグリシジルエーテルを「F型Ep」と、それぞれ以下略称することがある。

【0019】

上記複合ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)を製造するにあたっての上記組合せの例としては、(1) Bis FとA型Ep、(2) Bis AとF型Ep、(3) Bis FとF型EpとA型Ep、(4) Bis AとF型EpとA型Ep、(5) Bis FとBis AとF型Ep、(6) Bis FとBis AとA型Ep、及び(7) Bis FとBis AとF型EpとA型Epの組合せを挙げることができる。これらの組合せにおいて、付加反応によって得られる複合ビスフェノール型エポキシ樹脂が、一分子中にビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有する量的割合にて組合せられる。

【0020】

前記エポキシ当量が比較的低いビスフェノールA型ジグリシジルエーテルとしては、エポキシ当量が約160～約2,000、好ましくは約160～約1,000の範囲内にあるものが適しており、その市販品としては例えば、油化シェルエポキシ社製の、エピコート828EL、エピコート1001、エピコート1004、エピコート1007；旭化成エポキシ社製の、アラルダイトAER250、アラルダイトAER260、アラルダイトAER6071、アラルダイトAER6004、アラルダイトAER6007；三井化学社製のエポミックR140、エポミックR301、エポミックR304、エポミックR307、旭電化社製のアデカレジンEP-4100、アデカレジンEP-5100等を挙げることができる。

【0021】

また同様にエポキシ当量が比較的低いビスフェノールF型ジグリシジルエーテルとしては、エポキシ当量約140～約2,000、好ましくは約140～約1,000の範囲内にあるものが適しており、市販品としては例えば、油化シェルエポキシ社製の、エピコート807、エピコート806H、三井化学社製のエボミックR-114、旭電化社製のアデカレジンEP-4900、大日本インキ化学社製のエピクロン830(S)、東都化成のエポトートYDF-170等を挙げることができる。

【0022】

また、複合ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)は、二塩基酸で変性された変性エポキシ樹脂であってもよく、この変性エポキシ樹脂は、例えば、(1)一分子中にビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有するビスフェノール型エポキシ樹脂を二塩基酸で変性する方法、(2)比較的エポキシ当量の低いビスフェノールA型ジグリシジルエーテル(A型Ep)と比較的エポキシ当量の低いビスフェノールF型ジグリシジルエーテル(F型Ep)との混合物と二塩基酸とを反応させる方法などによって製造することができる。

【0023】

上記(1)の方法における一分子中にビスフェノールA骨格とビスフェノールF骨格とを有するビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、前記の変性していない複合ビスフェノール型エポキシ樹脂(b)及び低分子量とする以外は該エポキシ樹脂(b)の製造方法と同様の方法で得られるエポキシ樹脂のうちの、数平均分子量が2,000～8,000であり、かつエポキシ当量が1,000～4,000の範囲内にあるものを好適に使用することができる。また、上記(1)及び(2)の方法において使用される二塩基酸としては、前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂(a)の一種である、二塩基酸で変性したビスフェノールA型の変性エポキシ樹脂の製造に用いられる二塩基酸と同様のものを使用することができる。

【0024】

上記(1)及び(2)の方法において、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂又はジグリシジルエーテルであるエポキシ成分と二塩基酸との混合物を、例えばト

リンーブチルアミンなどのエステル化触媒や有機溶剤の存在下で、反応温度120～180℃で、約1～4時間反応を行うことによって複合ビスフェノール型エポキシ樹脂（b）であることができる変性エポキシ樹脂を得ることができる。

【0025】

上記複合ビスフェノール型エポキシ樹脂（b）であることができる、二塩基酸で変性された変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂の分子中に導入されている二塩基酸分子鎖が可塑成分として働き、密着性の向上を図ることができるので、上記変性エポキシ樹脂は、得られる塗膜の加工性や耐食性の向上に有利であることができる。

【0026】

アクリル変性エポキシ樹脂の製造に用いられるエポキシ樹脂（A）として、前記ビスフェノールA型エポキシ樹脂（a）と上記複合ビスフェノール型エポキシ樹脂（b）との混合物を用いる場合には、その混合割合は、（a）／（b）の固形分重量比で10／90～90／10、好ましくは25／75～70／30の範囲内にあることが、塗膜の耐レトルト性、密着性、耐食性などの観点から適当である。

【0027】

さらに上記エポキシ樹脂（A）としては、上記の通り列記のものについて、後処理として未反応のビスフェノールAを含む低分量成分を抽出・洗浄などして削減してなるエポキシ樹脂を好適に使用することができる。

【0028】

カルボキシル基含有アクリル樹脂（B）：

本発明において、上記エポキシ樹脂（A）と反応させてアクリル変性エポキシ樹脂を製造するのに用いられるカルボキシル基含有アクリル樹脂（B）（以下、「アクリル樹脂（B）」と略称することがある）は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの重合性不飽和カルボン酸を必須モノマー成分とするアクリル共重合体である。この共重合体は重量均分子量が5,000～100,000、好ましくは10,000～100,000で樹脂酸価150～450 mg KOH/g、200～450 mg KOH/gの範囲内にある

ことが、水性媒体中での安定性、得られる塗膜の加工性、耐レトルト性、フレーバー性等の観点から好ましい。

【0029】

上記アクリル樹脂 (B) の重合に用いられる、重合性不飽和カルボン酸以外のその他のモノマー成分としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、*i*-ブチル (メタ) アクリレート、*t*-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ペンジル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、セチル (メタ) アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素原子数 1~15 のアルキルエステル；シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル系単量体；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシアミル (メタ) アクリレート及びヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレートなどのヒドロシアルキル (メタ) アクリレート、並びにヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等のヒドロシアルキル (メタ) アクリレート 1 モルに対して ϵ -カプロラク톤を 1~5 モルを開環付加反応させてなる、水酸基を有するカプロラク톤変性アルキル (メタ) アクリレートなどの水酸基含有重合性不飽和単量体；アクリルアミド、メタアクリルアミド、*N*-メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、*N*-エトキシメチル (メタ) アクリルアミド、*N*-*n*-プロポキシメチル (メタ) アクリルアミド、*N*-イソプロポキシメチル (メタ) アクリルアミド、*N*-*n*-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、*N*-*sec*-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、*N*-*tert*-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等のアクリルアミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエンなど挙げることができる。

【0030】

上記アクリル樹脂 (B) は、上記重合性不飽和カルボン酸と上記その他のモノマー成分とのモノマー混合物を、例えば有機溶剤中にて、ラジカル重合開始剤又

は連鎖移動剤の存在下で80～150℃で1～10時間程度加熱し共重合させることによって得ることができる。上記重合開始剤としては、有機過酸化物系、アゾ系等が用いられ、有機過酸化物系では、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジ*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート等が挙げられ、アゾ系では、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等が挙げられる。上記連鎖移動剤としては、 α -メチルスチレンダイマー、メルカプタン類などが挙げられる。

【0031】

アクリル変性エポキシ樹脂 (C) の製造：

本発明においてアクリル変性エポキシ樹脂 (C) は、前記エポキシ樹脂 (A) と上記カルボキシル基含有アクリル樹脂 (B) とをアミン化合物の存在下に反応させてなる。

【0032】

前記エポキシ樹脂 (A) と上記カルボキシル基含有アクリル樹脂 (B) との反応は、例えば、有機溶剤中にてエステル化触媒となる、例えばトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、モルフォリンなどの第3級のアミン化合物の存在下、80～120℃程度で0.5～8時間程度加熱して、エステル化させることによって行うことができ、これによってアクリル変性エポキシ樹脂 (C) を得ることができる。該アミン化合物の使用量は、樹脂 (A) 及び (B) の合計固形分を基準にして1～10重量%の範囲が好適である。この範囲を超えて多くなると上記エステル化反応時の第4級アンモニウム塩化反応の割合が増加するので好ましくない。

上記反応におけるエポキシ樹脂 (A) とアクリル樹脂 (B) との配合割合は、塗装作業性や塗膜性能に応じて適宜選択すればよいが、樹脂 (A) / 樹脂 (B) の固形分重量比で、通常、10/90～95/5、さらには60/40～90/10の範囲内であることが望ましい。

【0033】

上記エステル化反応によって得られるアクリル変性エポキシ樹脂 (C) は、酸

価 $20 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $30 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内であることが好ましい。該酸価が 20 mg KOH/g 未満では、水性媒体中での分散安定性が得られず、一方 120 mg KOH/g を超えると得られる塗膜からのビスフェノール A 溶出の問題が発生し、また耐水性などの点からも好ましくない。また上記アクリル変性エポキシ樹脂 (C) は、実質的にエポキシ基を有さないことが貯蔵安定性の点から好ましい。

【0034】

上記アクリル変性エポキシ樹脂 (C) は、水性媒体中に中和、分散されるが、中和に用いられる中和剤としては、アミン類やアンモニアが好適に使用される。上記アミン類の代表例としては、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン等が挙げられる。中でも特にトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンが好適である。アクリル変性エポキシ樹脂の中和程度は、樹脂中のカルボキシル基に対して通常 $0.2 \sim 2.0$ 当量中和の範囲であることが望ましい。

【0035】

本発明では、上記エステル化反応時及び中和によって形成される第4級アンモニウム塩基量が $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 樹脂以下、好ましくは $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 樹脂以下の範囲内となるようにすることが必須である。該第4級アンモニウム塩基量が $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 樹脂を超えると得られる塗膜からのビスフェノール A 溶出の問題が発生するので好ましくない。ここで、第4級アンモニウム塩基量の測定は、特開平 8-160029 号公報に示される導電率滴定によって行われるものである。即ち、反応開始後の試料を溶媒に溶解した試料溶液に、官能基としてのスルホン酸基およびヒドロキシル基を有する指示薬を溶媒に溶解してなる指示薬溶液を滴下して滴定反応を行ない、該指示薬と第4級アンモニウム塩化エポキシ化合物とが反応してスルホン酸基およびヒドロキシル基の両者が同時にイオン化された指示薬およびカルボン酸を形成する滴定反応の第1段階、および該指示薬と該イオン化指示薬とが反応してスルホン酸基のみがイオン化された指示薬を形成する滴定反応の第2段階について滴定量と電導度との関係をプロットし、第1段階におけるプロットを結ぶ直線と第2段階におけるプロッ

トを結ぶ直線との交点における滴定量から、第 1 段階における滴定量 t_1 を求め、式 (1) :

$$\text{第 4 級アンモニウム塩量 (mol/g)} = t_1 \text{ (ml)} \times 2 \times \text{指示薬濃度 (mol/l)} \times (1/1000) \times \{100 / (\text{試料 (g)} \times \text{固形分 (\%)})\} \dots (1)$$

により試料固形分換算 1 g 中の第 4 級アンモニウム塩量 (mol/g) を求めるものである。

【0036】

アクリル変性エポキシ樹脂 (C) が分散せしめられる上記水性媒体は、水のみであってもよいし、水と有機溶剤との混合物であってもよい。この有機溶剤としては、アクリル変性エポキシ樹脂の水性媒体中での安定性に支障を来さない、水と混合しうる有機溶媒である限り、従来公知のものをいずれも使用できる。上記有機溶媒としては、アルコール系溶剤、セロソルブ系溶剤およびカルピトール系溶剤などが好ましい。この有機溶剤の具体例としては、*n*-ブタノールなどのアルコール系溶剤；エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのセロソルブ系溶剤；ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのカルピトール系溶剤等を挙げることができる。また有機溶剤としては、上記以外の水と混合しない不活性有機溶剤もアクリル変性エポキシ樹脂 (C) の水性媒体中での安定性に支障を来さない範囲で使用可能であり、この有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、メチルエチルケトン等のケトン系を挙げることができる。本発明の水性被覆組成物における有機溶剤の量は、環境保護の観点などから水性媒体中 50 重量%以下の範囲であることが望ましい。

【0037】

アクリル変性エポキシ樹脂 (C) を水性媒体中に中和、分散するには、常法によれば良く、例えば中和剤を含有する水性媒体中に攪拌下にアクリル変性エポキシ樹脂 (C) を徐々に添加する方法、アクリル変性エポキシ樹脂 (C) を中和剤によって中和した後、攪拌下にて、この中和物に水性媒体を添加するか又はこの中和物を水性媒体中に添加する方法などを挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

また本発明では上記アクリル変性エポキシ樹脂 (C) が中和されてなる水性分散液中にて、さらに重合性不飽和モノマーをシード重合せしめてなるものであってもよい。

【 0 0 3 9 】

シード重合に使用される重合性不飽和モノマーとしては、前記アクリル樹脂 (B) の重合に用いられる重合性不飽和カルボン酸やその他のモノマー成分の例示の中から適宜選択することができ、特にスチレン及びアクリル酸の炭素数 1 ~ 2 4 のアルキルエステルが好ましく、さらにスチレン及びアクリル酸の炭素数 4 以上のアルキルエステルの組み合わせが前記水分散物の粒子内での重合が確実に行われるとともに性能に優れた塗膜が形成できることから好適に使用することができる。シード重合時における温度、時間の重合条件は、使用するモノマー種、開始剤種により異なるが、通常、反応温度が約 3 0 ~ 1 0 0 °C の範囲内、反応時間が 3 0 分 ~ 1 0 時間程度とすることができる。シード重合によって得られる樹脂分散体の固形分濃度は特に限定されるものではないが、通常、1 0 ~ 7 0 重量% の範囲内となるよう配合される。

【 0 0 4 0 】

使用される重合性不飽和モノマーの量は、アクリル変性エポキシ樹脂 (C) の固形分 1 0 0 重量部に対して 2 ~ 5 0 重量部の範囲内が適当である。

【 0 0 4 1 】

またシード重合における開始剤はレドックス触媒が望ましく、具体的には亜硫酸水素アンモニウムなどの還元剤と t -ブチルヒドロパーオキシドなどの酸化剤の組み合わせが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

本発明の水性被覆組成物は、アクリル変性エポキシ樹脂 (C) が中和されて水性媒体中に分散された水性樹脂組成物、もしくはアクリル変性エポキシ樹脂 (C) が中和されてなる水性分散液中にて重合性不飽和モノマーをシード重合せしめてなる水性樹脂組成物のみからなってもよいが、塗膜性能向上や塗装性向上、加工時や輸送時の傷付き防止、臭気の改善などの目的で、この水性樹脂組成物に、

必要に応じて、レゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの硬化剤、界面活性剤、ワックス、消泡剤、顔料、香料などを適宜加えたものであってもよい。

【0043】

本発明の水性被覆組成物は、種々の基材に適用することができ、例えばアルミニウム板、ティンフリースチール、ブリキ板等の無処理の又は表面処理した金属板、及びこれらの金属板にエポキシ系、ビニル系などのプライマー塗装を施した塗装金属板など、ならびにこれらの金属板や塗装金属板を缶などに加工した成型された金属板などを挙げることができる。

【0044】

本発明の水性被覆組成物を基材に塗装する方法としては、公知の各種の方法、例えばロールコーター塗装、スプレー塗装、浸漬塗装や電着塗装等の塗装法が適用でき、なかでもスプレー塗装が好ましい。本発明の水性被覆組成物の塗膜厚は、用途によって適宜選択すればよいが、通常、乾燥塗膜厚で3～20 μ m程度となる範囲が適当である。塗装した塗膜の乾燥条件としては、通常、素材到達最高温度が150～300℃となる条件で5秒～30分間、さらには200～280℃で10秒～2分間の範囲が好ましい。

【0045】

【作用及び発明の効果】

塗膜の焼付け温度上昇に伴い塗膜からのビスフェノールA溶出量が増加することから、エポキシ樹脂の熱分解が起因するものと考えられ、第4級塩（カルボキシレートイオン）がエポキシ樹脂の熱分解の触媒として働くと推定される。

【0046】

そこで本発明組成物では、使用されるアクリル変性エポキシ樹脂（C）の第4級アンモニウム塩基量を特定範囲内とすることで、缶内面用塗膜に要求される性能を低下させることなく、ビスフェノールAが溶出しない塗膜を形成し得るものである。

【0047】

【実施例】

以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。以下において、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0048】

カルボキシル基含有アクリル樹脂 (B) 溶液の製造

製造例 1

n-ブタノール 850 部を窒素気流下で 100℃ に加熱し、下記のビニルモノマー及び重合開始剤を 3 時間で滴下し、滴下後 1 時間熟成した。次いで、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 10 部と n-ブタノール 100 部との混合溶液を 30 分間かけて滴下し、滴下後 2 時間熟成した。次いで、n-ブタノール 933 部、エチレングリコールモノブチルエーテル 400 部を加え、固形分約 30% のカルボキシル基含有アクリル樹脂 (B-1) を得た。得られた樹脂は、樹脂酸価 300 mg KOH/g、重量平均分子量分子重量約 17,000 を有していた。

【0049】

メタクリル酸	450 部
スチレン	450 部
エチルアクリレート	100 部
t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	40 部

製造例 2

n-ブタノール 1400 部を窒素気流下で 100℃ に加熱し、下記のビニルモノマー及び重合開始剤を 3 時間で滴下し、滴下後 1 時間熟成した。次いで、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 10 部と n-ブタノール 100 部との混合溶液を 30 分間かけて滴下し、滴下後 2 時間熟成した。次いで、n-ブタノール 373 部、エチレングリコールモノブチルエーテル 400 部を加え、固形分約 30% のカルボキシル基含有アクリル樹脂 (B-2) を得た。得られた樹脂は、樹脂酸価 450 mg KOH/g、重量平均分子量分子重量約 14,000 を有していた。

【0050】

メタクリル酸	670 部
--------	-------

スチレン	250部
エチルアクリレート	80部
トープチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	50部

アクリル変性エポキシ樹脂 (C) の製造

製造例 3

エピコート 828EL (油化シェルエポキシ (株) 製エポキシ樹脂、エポキシ当量約 190、数平均分子量約 380) 513部、ビスフェノール A 287部、テトラメチルアンモニウムクロライド 0.3部及びメチルイソブチルケトン 89部を仕込み、窒素気流下で 140℃ に加熱し、約 4 時間反応を行いエポキシ樹脂溶液を得た。得られたエポキシ樹脂はエポキシ当量 3,700、数平均分子量約 1,7000 を有していた。ついで得られたエポキシ樹脂溶液に製造例 1 で得た固形分約 30% のカルボキシル基含有アクリル樹脂 (B-1) 667部を仕込み、90℃ に加熱して均一に溶解させた後、同温度で脱イオン水 40部を 30分かけて滴下し、ついでジメチルエタノールアミン 30部を添加して 1 時間攪拌して反応を行った。ついで脱イオン水 2380部を 1 時間かけて添加して固形分約 25% のアクリル変性エポキシ樹脂の水分散化物 (C-1) を得た。得られた樹脂は、樹脂酸価 48 mg KOH/g、第 4 級アンモニウム塩量 (導電率滴定による結果) $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ を有していた。

【0051】

第 4 級アンモニウム塩量は下記の方法によって求めた。溶媒にジメチルスルホキシド/ジオキサン = 20/80% の混合溶液を用い、滴定試薬をブロモフェノールブルーとして、その時の滴定量と導電率を追跡した。滴定反応の第 1 段階と第 2 段階のプロットを直線で結んだ交点における滴定量から第 4 級アンモニウム塩量を求めた。

【0052】

製造例 4

製造例 3 において、ジメチルエタノールアミン 50部を使用する以外は、製造例 3 と同様に行い、固形分約 25% のアクリル変性エポキシ樹脂の水分散化物 (C-2) を得た。得られた樹脂は、樹脂酸価 48 mg KOH/g、第 4 級ア

ンモニウム塩量（導電率滴定による結果） $2.1 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ を有していた。

【0053】

製造例 5

エピコート 828EL（油化シェルエポキシ（株）製エポキシ樹脂、エポキシ当量約 190、数平均分子量約 380）481部、ビスフェノール A 269部、テトラメチルアンモニウムクロライド 0.3部及びメチルイソブチルケトン 83部を仕込み、窒素気流下で 140℃に加熱し、約 4 時間反応を行いエポキシ樹脂溶液を得た。得られたエポキシ樹脂はエポキシ当量 3,700、数平均分子量約 1,7000を有していた。ついで得られたエポキシ樹脂溶液に製造例 1 で得た固形分約 30%のカルボキシル基含有アクリル樹脂（B-1）833部を仕込み、90℃に加熱して均一に溶解させた後、同温度で脱イオン水 40部を 30分かけて滴下し、ついでジメチルエタノールアミン 30部を添加して 1 時間攪拌して反応を行った。ついで脱イオン水 2260部を 1 時間かけて添加して固形分約 25%のアクリル変性エポキシ樹脂の水分散化物（C-3）を得た。得られた樹脂は、樹脂酸価 63mg KOH/g 、第 4 級アンモニウム塩量（導電率滴定による結果） $1.3 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ を有していた。

【0054】

製造例 6

エピコート 828EL（油化シェルエポキシ（株）製エポキシ樹脂、エポキシ当量約 190、数平均分子量約 380）519部、ビスフェノール A 281部、テトラメチルアンモニウムクロライド 0.3部及びメチルイソブチルケトン 89部を仕込み、窒素気流下で 140℃に加熱し、約 4 時間反応を行いエポキシ樹脂溶液を得た。得られたエポキシ樹脂はエポキシ当量 2,800、数平均分子量約 1,2000を有していた。ついで得られたエポキシ樹脂溶液に製造例 2 で得た固形分約 30%のカルボキシル基含有アクリル樹脂（B-2）667部を仕込み、90℃に加熱して均一に溶解させた後、同温度で脱イオン水 40部を 30分かけて滴下し、ついでジメチルエタノールアミン 53部を添加して 1 時間攪拌して反応を行った。ついで脱イオン水 2350部を 1 時間かけて添加して固形分約 2

5%のアクリル変性エポキシ樹脂の水分散化物(C-4)を得た。得られた樹脂は、樹脂酸価75mg KOH/g、第4級アンモニウム塩量(導電率滴定による結果) $1.8 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ を有していた。

【0055】

製造例7

製造例4で得た固形分約25%のアクリル変性エポキシ樹脂の水分散化物(C-2) 800部、脱イオン水150部、スチレン25部、アクリル酸ブチル25部及びt-ブチルヒドロパーオキサイド0.17部を仕込み、窒素気流下で70℃に加熱し、50%亜硫酸水素アンモニウム溶液0.3部を添加して同温度で3時間反応させ、固形分約25%のアクリル変性エポキシ樹脂の水分散液(C-5)を得た。得られた樹脂は、樹脂酸価38mg KOH/g、第4級アンモニウム塩量(導電率滴定による結果) $1.7 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ を有していた。

【0056】

製造例8(比較例用)

エポコート828EL(油化シェルエポキシ(株)製エポキシ樹脂、エポキシ当量約190、数平均分子量約380) 524部、ビスフェノールA 276部、テトラメチルアンモニウムクロライド0.3部及びメチルイソブチルケトン89部を仕込み、窒素気流下で140℃に加熱し、約3時間反応を行いエポキシ樹脂溶液を得た。得られたエポキシ樹脂はエポキシ当量2,200、数平均分子量約5,000を有していた。ついで得られたエポキシ樹脂溶液に製造例2で得た固形分約30%のカルボキシル基含有アクリル樹脂(B-2) 667部を仕込み、90℃に加熱して均一に溶解させた後、同温度で脱イオン水40部を30分かけて滴下し、ついでジメチルエタノールアミン75部を添加して1時間攪拌して反応を行った。ついで脱イオン水2330部を1時間かけて添加して固形分約25%のアクリル変性エポキシ樹脂の水分散化物(C-6)を得た。得られた樹脂は、樹脂酸価70mg KOH/g、第4級アンモニウム塩量(導電率滴定による結果) $3.2 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ を有していた。

【0057】

水性塗料組成物の作成

実施例1

塗料製造容器に、製造例3で得たアクリル変性エポキシ樹脂の水分散液(C-1)100部、フェノール樹脂溶液(「ヒタノール3305N」:日立化成工業(株)製、クレゾール/p-tert-ブチルフェノール/ホルムアルデヒド型フェノール樹脂溶液、固形分約42%)3部、「マイケム160」(マイケルマンケミカルズ社製、カルナバワックス分散液、固形分10%)0.5部及び脱イオン水28部を入れ攪拌して固形分20%の水性塗料組成物を得た。

【0058】

実施例2~8及び比較例1

実施例1において、アクリル変性エポキシ樹脂水分散液、フェノール樹脂溶液、及びワックスの配合組成を下記表1に示すとおりとし、固形分が約20%となるように脱イオン水の量を調整する以外は実施例1と同様に行い固形分約20%の各水性塗料組成物を得た。

【0059】

上記実施例1~8及び比較例1で得た各水性塗料組成物を、内容量350mlのスチール製2ピース缶の内面に、1缶当たり150~170mgの乾燥塗膜重量となるように均一にスプレー塗装し、200℃で約1分間乾燥させ塗膜を形成した。得られた塗装缶について、下記試験方法に基いて各種の塗膜性能試験を行った。

【0060】

ビスフェノールA濃度:供試塗装缶の缶内に蒸留水を340ml充填し巻き締めを行い、125℃で30分の処理後、高速液体クロマトグラフィーにより分析したときの、水中のビスフェノールAの濃度(ppb)を表示する。

【0061】

フレーバー性:供試塗装缶の缶内に活性炭処理した水道水を340ml充填し巻き締めを行い、100℃で30分の殺菌処理後、37℃で3カ月保存した後、下記評価基準により風味試験を行った。

◎:全く変化なし

○:ごくわずかな変化あり

△：少し変化あり

×：著しく変化あり

衛生性：供試塗装缶の缶内にイオン交換水を340ml充填し巻き締めを行い、125℃で30分の処理後、食品衛生法記載の試験法に準じて、過マンガン酸カリウムの消費量（ppm）に基づき、衛生性を評価した。

◎：0ppm以上2ppm未満

○：2ppm以上5ppm未満

△：5ppm以上10ppm未満

×：10ppm以上

耐レトルト性：供試塗装缶の胴部を切り開き、塗装板の端面を補修塗装した試験片の塗膜をクロスカット後、125℃の沸騰水中に30分間浸漬後、塗膜を室温で乾燥し、塗膜の外観及び密着性を下記基準により評価した。

【0062】

塗膜の外観は、塗膜の白化の程度を目視により、評価した。

◎：変化なし

×：白化

塗膜の密着性は、上記クロスカット塗面にセロハン粘着テープを貼着し、強く剥離した後の塗面を、評価した。

◎：全く剥離なし

○：ごくわずかに剥離

△：少し剥離

×：著しく剥離

加工性：供試塗装缶の胴部を切り開き、大きさ40mm×50mmに切断して試験片とした。この試験片の塗膜側を外側にして、試験部位である折曲げ部の長さが40mmになるように2つ折りし、この2つ折りした試験片の間に厚さ0.23mmのティンフリースチールを2枚はさみ、3kgの荷重を高さ42cmから折曲げ部に落下させた後、折曲げ先端部に6.5V×6秒通電し、加工部2cm中の電流値（mA）を測定し、下記基準により評価した。

◎：1mA未満

○: 1mA以上3mA未満

△: 3mA以上10mA未満

×: 10mA以上

【0063】

【表1】

		実施例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
アクリル変性エポキシ樹脂(C)	種類	C-1	C-1	C-2	C-3	C-3	C-4	C-5	C-5	C-6	C-6
	量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
フェノール樹脂	種類										
	量	3	0	0	3	0	0	0	3	0	3
マイケム160	種類										
	量	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
試験結果											
ビスフェノールA抽出量/ppb		検出されない									
フレーバー性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
衛生性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐外光性	外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 食用缶の内面を被覆するのに有用な、特にビスフェノールAの溶出が抑制された塗膜を形成し得る水性被覆組成物を提供する。

【解決手段】 ビスフェノールA骨格を有するエポキシ樹脂(A)とカルボキシル基含有アクリル樹脂(B)とをアミン化合物の存在下に反応させてなるアクリル変性エポキシ樹脂(C)が水性媒体中に分散されてなる水性被覆組成物において、該アクリル変性エポキシ樹脂(C)における第4級アンモニウム塩量を $3.0 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 樹脂以下とする。

【選択図】 なし

特2000-320113

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-320113
受付番号	50001355168
書類名	特許願
担当官	第六担当上席
作成日	平成12年10月23日
	0095

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年10月20日

次頁無

特2000-320113

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

{000001409}

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

氏 名

関西ペイント株式会社